

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

12.5.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 4月11日
Date of Application:

RECD 03 JUN 2004

WIPO

PCT

出願番号 特願2003-107453
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-107453]

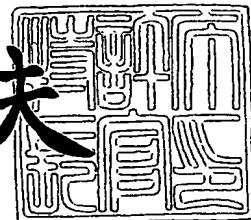
出願人 帝人株式会社
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 4月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P36870

【提出日】 平成15年 4月11日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C02F 1/32

C02F 5/10

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内

【氏名】 三好 孝則

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内

【氏名】 小村 伸弥

【発明者】

【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター内

【氏名】 峯松 宏昌

【特許出願人】

【識別番号】 000003001

【氏名又は名称】 帝人株式会社

【代理人】

【識別番号】 100099678

【弁理士】

【氏名又は名称】 三原 秀子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 206048

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0203001

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 触媒担持纖維構造体およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 触媒を担持した纖維よりなる纖維構造体において、該纖維の平均纖維径が $1 \mu\text{m}$ 以下であり、かつ $20 \mu\text{m}$ 以下の纖維長を有する纖維が実質的に存在しない触媒担持纖維構造体。

【請求項 2】 該触媒が無機化合物よりなることを特徴とする、請求項 1 記載の触媒担持纖維構造体。

【請求項 3】 該触媒が光触媒であることを特徴とする、請求項 1 または 2 記載の触媒担持纖維構造体。

【請求項 4】 該纖維が有機高分子よりなることを特徴とする、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の触媒担持纖維構造体。

【請求項 5】 該纖維がポリアクリロニトリルまたはポリアクリロニトリルを熱処理した化合物よりなることを特徴とする、請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の触媒担持纖維構造体。

【請求項 6】 繊維形成性高分子を溶媒に溶解した溶液を製造する段階と、前記溶液を静電紡糸法にて紡糸する段階、前記紡糸によって捕集基板に累積される纖維構造体を得る段階、触媒を含有する液に該纖維構造体を浸漬する段階を含む、触媒担持纖維構造体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は触媒を担持した纖維構造体、およびその製造方法に関する。更に詳しくは、極めて多くの触媒を担持した極細纖維よりなる纖維構造体、およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年の地球環境の悪化に伴い、環境問題は社会問題として取上げられ、その関心はますます高まるばかりである。環境問題の深刻化とともに、有害な汚染化学

物質の高度な除去技術の開発が求められている。中でも、ベンゼン、トリクロロエチレン等のVOC（揮発性有機化合物）やフタル酸エステル等の内分泌搅乱物質は人体に及ぼす深刻な影響が危惧されており、特にこれらの物質を含む排水については、大規模処理施設はもとより個々の発生源にて、実質的に完全除去することが求められ始めている。

【0003】

排水中の有害物質を分解する触媒として微生物を用いる検討が行われている。例えば、合成繊維の編織物に微生物を担持して有害物質を分解する方法が提案されている（例えば、特許文献1参照。）。しかしながら、この方法は微生物の担持量に限界があるため、処理効率が悪いという問題があった。

【0004】

現在、排水中の有害物質を除去・分解するための吸着剤や触媒等の研究開発がなされている。

【0005】

なかでも有害物質を分解できる触媒として、光触媒作用を有する酸化チタンが着目されている。すなわち酸化チタンからなる光触媒体材料にバンドギャップ以上のエネルギーを持つ波長の光を照射すると光励起により、伝導帯に電子を、価電子帯に正孔を生じるが、この光励起して生成する電子と正孔の高い還元力および酸化力をを利用して有害物質を分解することが提案されている。

【0006】

例えば、特定の比表面積を有する多孔質ウイスカーに光触媒酸化チタンを担持した光触媒性ウイスカーが提案されている（例えば、特許文献2参照。）。しかしながら、この方法で得られるウイスカーを実際の排水処理に用いるためには、さらにこのウイスカーを塗料やゴム等に含有させねばならず、操作が煩雑であり、かつ最終的に用いる形態中の触媒担持量は小さいという問題点があった。

【0007】

また、特定の比表面積以下のチタニア繊維表面に酸化チタンを担持した光触媒用チタニア繊維が提案されている（例えば、特許文献3参照。）。しかしながら、この方法のチタニア繊維も、触媒担持量が小さいという問題点があった。また

、チタニア繊維は柔軟性が乏しいため、用いる形態が制限されるといった問題もあった。

【0008】

また柔軟性のある素材を用いた例として特開平9-267043号公報（特許文献4）に記載のように織布あるいは不織布に光触媒を担持させることが、より具体的にはケブラー繊維（芳香族ポリアミド繊維）クロス、フッ素樹脂クロス等に光触媒を担持させる可能性が示唆されている。

【0009】

【特許文献1】

特開2000-288569号公報

【0010】

【特許文献2】

特開2000-271488号公報

【0011】

【特許文献3】

特開2000-218170号公報

【0012】

【特許文献4】

特開平9-267043号公報

【0013】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、極めて大きな有害物質分解能を有する繊維構造体を提供することにある。詳細には極めて大きな触媒担持量を有することで単位質量当りの有害物質分解能が非常に大きい繊維構造体に関する。また同時に本発明の他の課題は、極めて簡便な方法で高い有害物質分解能を有する繊維構造体の製造方法を提供することにある。

【0014】

【課題を解決するための手段】

本発明は、以下のとおりである。

1. 触媒を担持した纖維よりなる纖維構造体において、該纖維の平均纖維径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、かつ $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下の纖維長を有する纖維が実質的に存在しない触媒担持纖維構造体。
2. 該触媒が無機化合物よりなることを特徴とする、1. 記載の触媒担持纖維構造体。
3. 該触媒が光触媒であることを特徴とする、1. または2. 記載の触媒担持纖維構造体。
4. 該纖維が有機高分子よりなることを特徴とする、1. ~3. のいずれか1項に記載の触媒担持纖維構造体。
5. 該纖維がポリアクリロニトリルおよびこれを熱処理した化合物よりなることを特徴とする、1. ~4. のいずれか1項に記載の触媒担持纖維構造体。
6. 纖維形成性高分子を溶媒に溶解した溶液を製造する段階と、前記溶液を静電紡糸法にて紡糸する段階、捕集基板に累積される纖維構造体を得る段階、纖維構造体を触媒を含有する液に浸漬する段階を含む、触媒担持纖維構造体の製造方法。
。

【0015】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について詳述する。本発明において纖維構造体とは、得られた単数または複数の纖維が積層され、織り、編まれ若しくはその他の手法により形成された3次元の構造体を指す。具体的な纖維構造体の形態としては、例えば不織布が挙げられる。

【0016】

本発明に用いられる触媒としては、対象とする有害物質を分解するものであれば特に限定されない。これら触媒としては、例えば酸化チタン等の光触媒、アロフェン、フライアッシュ等の無機化合物、白色腐朽菌、トリクロロエチレン分解菌などの微生物触媒、各種酵素などを挙げることが出来る。これらのうち、取扱性や活性から、光触媒が好ましく、特に酸化チタンが好ましい。さらに、酸化チタンは微粒子であるほうが、担持しやすく好ましい。

【0017】

本発明の纖維構造体を形成する纖維の平均纖維径は $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下でなければならぬ。平均纖維径が $1\text{ }\mu\text{m}$ より大きいと、担持できる触媒の量が小さくなり好ましくない。より好ましい平均纖維径は $0.01\sim0.7\text{ }\mu\text{m}$ である。

【0018】

本発明の纖維構造体は、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下の纖維長を有する纖維を実質的に含まない。ここでいう、実質的に含まないとは、走査型電子顕微鏡によって任意の場所を観察しても $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下の纖維長を有する纖維が観察されないことを意味する。 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下の纖維長を有すると、得られる纖維構造体の力学強度が不十分となり好ましくない。 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下の纖維長を有する纖維を含まないことが好ましく、 1 mm 以下の纖維長を有する纖維を含まないことがより好ましい。

【0019】

本発明の纖維構造体を形成する纖維は、合成高分子や天然高分子などの有機高分子や、ガラスファイバー、チタニア纖維などの無機化合物からなるものが挙げられるが、力学物性や取扱性から有機高分子が好ましい。

【0020】

上記有機高分子としては、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリアクリロニトリル-メタクリレート共重合体、ポリメタクリル酸メチル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ塩化ビニリデン-アクリレート共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン12、ナイロン-4, 6などのナイロン系、アラミド、ポリベンズイミダゾール、ポリビニルアルコール、酢酸セルロース、酢酸セルロースブチレート、ポリエチレンサルファイド、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリカプロラクトン、ポリグルタミン酸、ポリアリレート、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルエーテルスルホン、ポリフッ化ビニリデン、ポリスチレン、ポリウレタン、セルロース、キチン、キトサン、コラーゲンなどが挙げられる。これらのうち、取扱性や物性などから、合成高分子が好ましく、ポリアクリロニトリルおよびこれらの共重合体がより好ましい。

【0021】

また、これら有機高分子よりなる纖維を形成した後、これらを熱処理や化学処

理を施した纖維も好ましい。

【0022】

さらに、前記高分子に必要に応じてエマルジョン、あるいは有機、無機物の粉末を混合して用いることも出来る。

【0023】

本発明の纖維積層体を製造する方法としては、先述の纖維径と纖維長を満足する纖維が得られる手法であれば特に限定されないが、静電紡糸法が好ましい。以下静電紡糸法により製造する方法について詳細に説明する。

【0024】

本発明で用いる静電紡糸法では纖維形成性化合物を溶媒に溶解した溶液を電極間で形成された静電場中に吐出し、溶液を電極に向けて曳糸し、形成される纖維状物質を捕集基板に累積することによって纖維構造体を得ることができる。纖維状物質とは既に溶液の溶媒が留去され、多孔質纖維、纖維積層体となっている状態のみならず、いまだ溶液の溶媒を含んでいる状態も示している。

【0025】

まず静電紡糸法で用いる装置について説明する。本発明で用いられる電極は、金属、無機物、または有機物のいかなるものでも導電性を示しさえすれば良い。また、絶縁物上に導電性を示す金属、無機物、または有機物の薄膜を持つものであっても良い。本発明における静電場は一対又は複数の電極間で形成されており、いずれの電極に高電圧を印加しても良い。これは例えば電圧値が異なる高電圧の電極が2つ（例えば15kVと10kV）と、アースにつながった電極の合計3つの電極を用いる場合も含み、または3本を越える数の電極を使う場合も含むものとする。

【0026】

次に静電紡糸法による本発明の製造手法について詳細に説明する。まず纖維形成性物質を溶媒に溶解した溶液を製造する段階がある。本発明の製造方法における溶液中の纖維形成性物質の濃度は1～30重量%であることが好ましい。纖維形成性物質の濃度が1重量%より小さいと、濃度が低すぎるため纖維構造体を形成することが困難となり好ましくない。また、30重量%より大きいと得られる

繊維構造体の繊維径が大きくなり好ましくない。より好ましい繊維形成性物質の濃度は2～20重量%である。

【0027】

本発明の静電紡糸法による繊維積層体の製造方法においては、溶媒は単独で用いても良く、複数の溶媒を組み合わせても良い。該溶媒としては、繊維形成性物質を溶解し、かつ静電紡糸法にて紡糸する段階で蒸発し、繊維を形成するものであれば特に限定されないが、例えば、アセトン、クロロホルム、エタノール、イソプロパノール、メタノール、トルエン、テトラヒドロフラン、水、ベンゼン、ペンジルアルコール、1, 4-ジオキサン、プロパノール、塩化メチレン、四塩化炭素、シクロヘキサン、シクロヘキサノン、フェノール、ピリジン、トリクロロエタン、酢酸、N, N-ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、N-メチルモルホリン-N-オキシド、1, 3-ジオキソラン、メチルエチルケトン等が挙げられる。

【0028】

次に前記溶液を静電紡糸法にて紡糸する段階について説明する。該溶液を静電場中に吐出するには、任意の方法を用いることが出来る。例えば、一例として図1を用いて以下説明する。溶液2をノズルに供給することによって、溶液を静電場中の適切な位置に置き、そのノズルから溶液を電界によって曳糸して繊維化させる。このためには適宜な装置を用いることができ、例えば注射器の筒状の溶液保持槽3の先端部に適宜の手段、例えば高電圧発生器6にて電圧をかけた注射針状の溶液噴出ノズル1を設置して、溶液をその先端まで導く。接地した繊維状物質捕集電極5から適切な距離に該噴出ノズル1の先端を配置し、溶液2が該噴出ノズル1の先端を出るときにこの先端と繊維状物質捕集電極5の間に繊維状物質を形成させる。

【0029】

また当業者には自明の方法で該溶液の微細滴を静電場中に導入することができる。一例として図2を用いて以下に説明する。その際の唯一の要件は液滴を静電場中に置いて、繊維化が起こりうるような距離に繊維状物質捕集電極5から離して保持することである。例えば、ノズル1を有する溶液保持槽3中の溶液2に直

接、纖維状物質捕集電極に対抗する電極4を挿入しても良い。

【0030】

該溶液をノズルから静電場中に供給する場合、数個のノズルを用いて纖維状物質の生産速度を上げることもできる。電極間の距離は、帯電量、ノズル寸法、紡糸液流量、紡糸液濃度等に依存するが、10kV程度のときには5～20cmの距離が適当であった。また、印加される静電気電位は、一般に3～100kV、好ましくは5～50kV、一層好ましくは5～30kVである。所望の電位は任意の適切な方法で作れば良い。

【0031】

上記説明は、電極が捕集基板を兼ねる場合であるが、電極間に捕集基板となる物を設置することで、電極と別に捕集基板を設け、そこに纖維積層体を捕集することが出来る。この場合、例えばベルト状物質を電極間に設置して、これを捕集基板としてすることで、連続的な生産も可能となる。

【0032】

次に捕集基板に累積される纖維積層体を得る段階について説明する。本発明においては、該溶液を捕集基板に向けて曳糸する間に、条件に応じて溶媒が蒸発して纖維状物質が形成される。通常の室温であれば捕集基板上に捕集されるまでの間に溶媒は完全に蒸発するが、もし溶媒蒸発が不十分な場合は減圧条件下で曳糸しても良い。この捕集基板上に捕集された時点で遅くとも上記纖維径と纖維長を満足する纖維構造体が形成されている。また、曳糸する温度は溶媒の蒸発挙動や紡糸液の粘度に依存するが、通常は、0～50℃である。

【0033】

本発明においては、上記静電紡糸法によって得られた纖維構造体に触媒を担持させる。触媒を担持させる方法は特に限定されないが、触媒を含有する液に、上記纖維構造体を浸漬することにより纖維表面に触媒を接触させる方法が、操作の容易性や均質な担持が可能であることから好ましい。

【0034】

触媒を含有する液に、纖維構造体と触媒とのバインダーとなりうる成分を含有させると、より好ましい。

【0035】

本発明によって得られる纖維積層体は、単独で用いても良いが、取扱性やその他の要求事項に合わせて、他の部材と組み合わせて使用しても良い。例えば、捕集基板として支持基材となりうる不織布や織布、フィルム等を用い、その上に纖維積層体を形成することで、支持基材と該纖維積層体を組み合わせた部材を作成することも出来る。

【0036】**【発明の効果】**

本発明は、極めて大きな有害物質分解能を有する纖維構造体およびその製造方法を提供する。

【0037】**【実施例】**

以下本発明を実施例により説明するが、本発明は、これらの実施例に限定されるものではない。また以下の各実施例、比較例における評価項目は以下のとおりの手法にて実施した。

【0038】**[平均纖維径]**

得られた纖維構造体の表面の走査型電子顕微鏡写真（倍率800倍）を撮影し、その写真から $n = 20$ にて纖維径を測定した平均値を算出した。

【0039】**[纖維長]**

得られた纖維構造体の表面の走査型電子顕微鏡写真（倍率200倍）を撮影し、その写真から纖維長 $20 \mu m$ 以下の纖維が存在するかどうか確認した。

【0040】**[触媒活性評価]**

25 ppmのメチレンブルー水溶液4mlに得られた触媒担持纖維構造体10mgを浸漬した。岩崎電気（株）製アイスパーUVテスターSUV-F11にて295～450nmの領域の光を $100\text{mW}/\text{cm}^2$ の強度で30分照射した。また、比較として触媒担持纖維構造体を含まないメチレンブルー水溶液について

ても照射した。得られたメチレンブルー水溶液より 1 m l 採取し、これに 3 m l のイオン交換水を加えて測定溶液を作成した。測定溶液について、島津製作所製 UV-2400PC を用いて、665 nm の吸光度を測定した。吸光度が小さいほど、メチレンブルーが分解したことになり、触媒活性が高い。

【0041】

[実施例 1]

ポリアクリロニトリル（和光純薬工業）1重量部、N, N-ジメチルホルムアミド（和光純薬工業、特級）9重量部よりなる溶液を作成した。図2にしめす装置を用いて、該溶液を纖維状物質捕集電極5に30分間吐出した。噴出ノズル1の内径は0.8 mm、電圧は12 kV、噴出ノズル1から纖維状物質捕集電極5までの距離は10 cmであった。得られた纖維構造体を走査型電子顕微鏡（日立製作所S-2400）で測定したところ、平均纖維径は0.2 μmであり、纖維長20 μm以下の纖維は観察されなかった。纖維構造体の走査型電子顕微鏡写真を図3、4に示す。

【0042】

得られた纖維構造体を光触媒コーティング剤（パルチタン5607：日本パーカライジング（株）製）に10分間浸漬した後、乾燥し、触媒担持纖維構造体を得た。触媒活性評価結果を表1に示す。

【0043】

[実施例 2]

纖維構造体を形成した後、300°Cで3 hr 热処理した以外は実施例1と同様の操作を行った。热処理後に得られた纖維構造体を走査型電子顕微鏡（日立製作所S-2400）で測定したところ、平均纖維径は0.2 μmであり、纖維長20 μm以下の纖維は観察されなかった。纖維構造体の走査型電子顕微鏡写真を図5、6に示す。

【0044】

得られた纖維構造体に実施例1と同様の操作を施し、触媒担持纖維構造体を得た。触媒活性評価結果を表1に示す。

【0045】

【比較例1】

ポリアクリロニトリル（和光純薬工業）をN, N-ジメチルホルムアミド（和光純薬工業、特級）に溶解し、ポリマー濃度7.5%のドープを作成した。これを、水を入れた凝固浴に湿式紡糸し、凝固浴中で3倍に延伸して繊維径 $1.5\mu\text{m}$ の繊維を得た。

【0046】

得られた繊維に実施例1と同様の操作を施して触媒を担持させた。得られた触媒担持繊維構造体の触媒活性評価結果を表1に示す。

【0047】

【表1】

	665nmの吸光度
実施例1	0.07
実施例2	0.06
比較例1	0.33
触媒担持繊維構造体なし	1.06

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の製造方法のなかで、紡糸液を静電場中に吐出する静電紡糸法で用いる装置の一例である。

【図2】

本発明の製造方法のなかで、紡糸液の微細滴を静電場中に導入する静電紡糸法で用いる装置の一例である。

【図3】

実施例1で得られた繊維構造体の表面（2000倍）。

【図4】

実施例1で得られた繊維構造体の表面（8000倍）。

【図5】

実施例2で得られた繊維構造体の表面（2000倍）。

【図6】

実施例2で得られた纖維構造体の表面（800倍）。

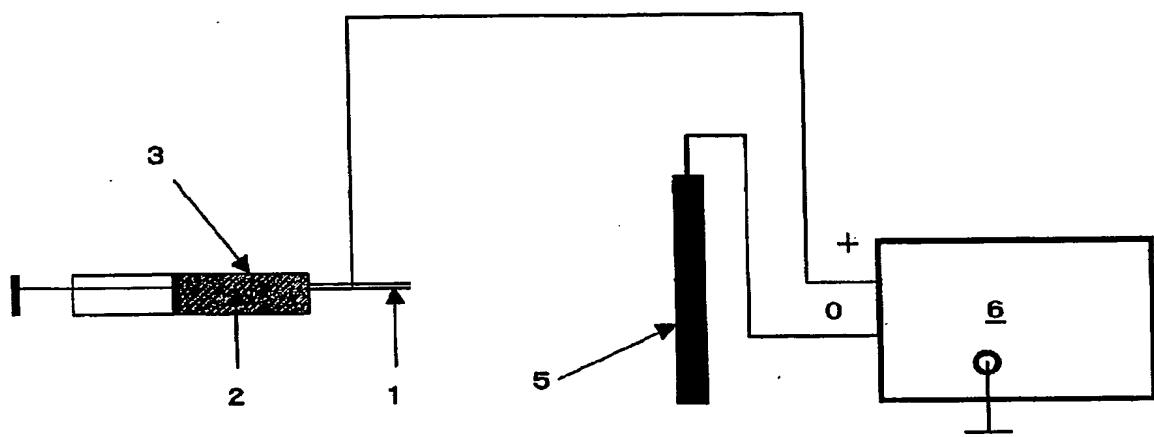
【符号の説明】

1. 噴出ノズルまたはノズル
2. 紡糸液
3. 紡糸液保持槽
4. 電極
5. 纖維状物質捕集電極
6. 高電圧発生器

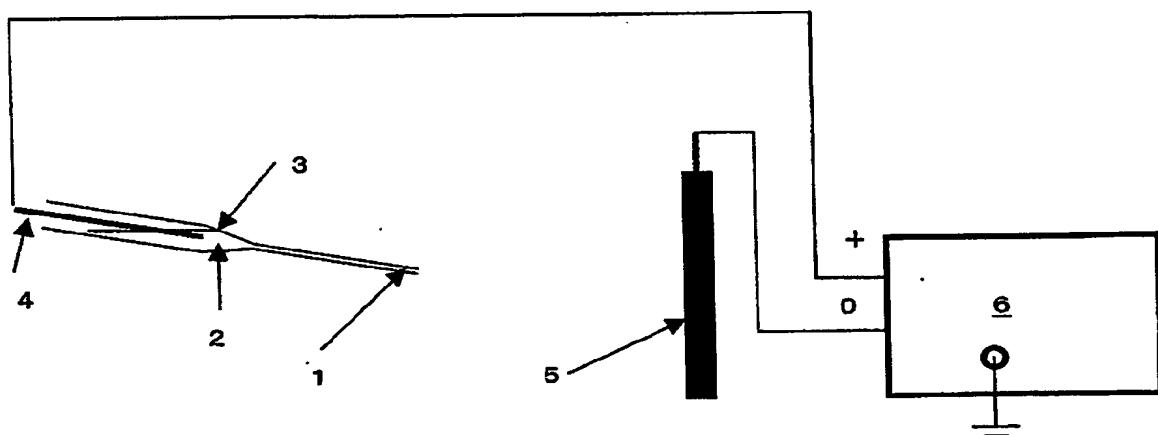
【書類名】

図面

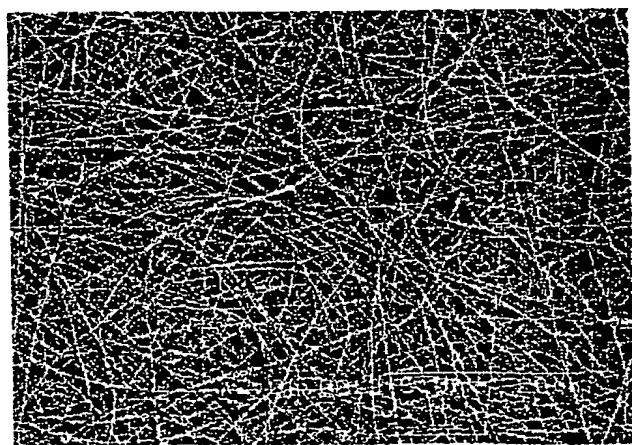
【図1】



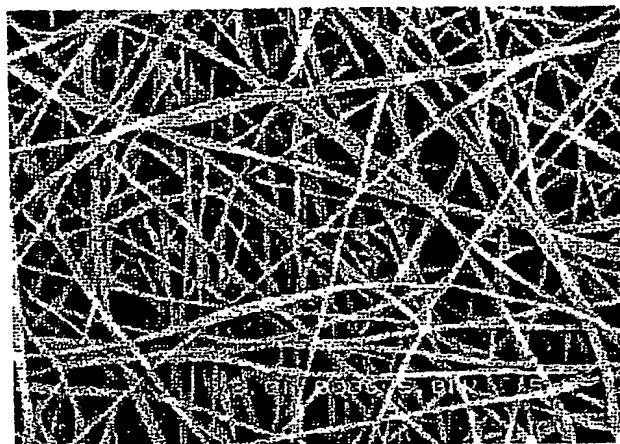
【図2】



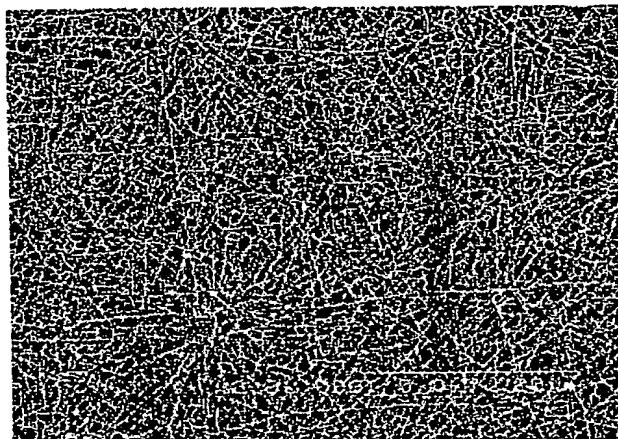
【図3】



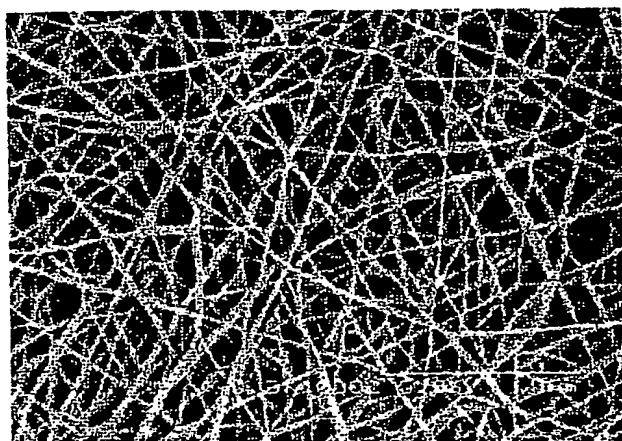
【図4】



【図5】



【図6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 柔軟性を有し、極めて大きな有害物質分解能を有する成形体を提供すること。

【解決手段】 繊維の平均纖維径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、かつ $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下の纖維長を有する纖維が実質的に存在しない纖維構造体に触媒を担持させ、有害物質分解可能な触媒担持纖維構造体とする。また該触媒担持纖維構造体の製造方法を提供する。

【選択図】 図1

特願 2003-107453

出願人履歴情報

識別番号 [000003001]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住所 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
氏名 帝人株式会社